

LAYERED FILM FOR BATTERY ENCLOSING BODY

Patent Number: JP10308198

Publication date: 1998-11-17

Inventor(s): SASAYAMA MASAAKI;; NAMIKATA TAKASHI

Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP10308198

Application Number: JP19970115428 19970506

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M2/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a short circuit between terminals through a metallic layer by arranging a resin layer which has respectively a tensile elastic modulus and/or a compression elastic modulus of a layered film not less than a specific range so as to be sandwiched between a metallic layer and a thermally welding resin layer.

SOLUTION: A resin layer which has high mechanical strength and has a tensile elastic modulus not less than 300 kg/mm² and/or a compressive elastic modulus not less than 50 kg/mm², is arranged so as to be sandwiched between a metallic layer and a thermally welding resin layer. A polyester resin layer and an aromatic polyamide resin layer are desirable. A polyethylene terephthalate film has a tensile elastic modulus not less than 400 kg/mm², and is desirably used as a polyester resin film. A thickness of the resin film is desirable to be 10 to 50 μ m. The resin film has electric insulating performance, and volume resistivity is set not less than $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Therefore, weight reduction and high capacity of a battery are realized, and stability and safety are also improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-308198

(43)公開日 平成10年(1998)11月17日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 2/02
// B 32 B 15/08

識別記号

F I
H 01 M 2/02
B 32 B 15/08

K
R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-115428

(22)出願日 平成9年(1997)5月6日

(71)出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 笹山 昌駿
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内
(72)発明者 南方 尚
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(54)【発明の名称】電池外装体用積層フィルム

(57)【要約】

【課題】 軽量性、電池性能安定性、安全性に優れ、生産上の故障率の低い電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムにおいて、引張り弾性率が300kg/mm²以上および/または圧縮弾性率が50kg/m²以上の樹脂層を上記金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設けることを特徴とする電池外装体用積層フィルム並びにそれを用いた電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムにおいて、引張り弾性率が 300 k g/mm^2 以上および／または圧縮弾性率が 50 k g/mm^2 以上の樹脂層を上記金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設けることを特徴とする電池外装体用積層フィルム。

【請求項2】金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾性率が 400 k g/mm^2 以上および／または圧縮弾性率が 50 k g/mm^2 以上のポリエステル系樹脂層であることを特徴とする請求項1記載の電池外装体用積層フィルム。

【請求項3】金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾性率が 300 k g/mm^2 以上および／または圧縮弾性率が 50 k g/mm^2 以上の芳香族ポリアミド系樹脂層であることを特徴とする請求項1記載の電池外装体用積層フィルム。

【請求項4】請求項1、2又は3記載の電池用外装体用積層フィルムでパッケージされてなる電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は電池外装体材料であるフィルム材料に関する。

【従来の技術】携帯機器などの電池応用機器の軽量化、薄型化に伴い、搭載する電池の軽量化、高容量化が図られてきた。例えはリチウム電池は、リチウムの卑な酸化還元電位を利用した高容量の電池として数多く使用されている。従来、これらの電池の外装体には金属板を材料とし、用途に応じて円筒型、角型、コイン型などに成形された容器が用いられてきた。しかしながら、金属板を用いた場合は軽量化ならびに形状の自由度において限界がある。これに対し、金属箔と樹脂フィルムを主体とした偏平電池が特開昭60-100362号公報に、金属箔と熱融着性フィルムからなるラミネートフィルムを用いた固体電解質電池が、特開昭60-49568号公報、特開昭60-65442号公報などに開示されている。この場合、金属箔は外部端子を兼ねておらず、ガス遮蔽材として用いられており、金属箔／熱融着性フィルムの2層、あるいは樹脂フィルム／金属箔／熱融着性フィルムの3層からなり、熱融着性フィルムの内側からSUSフィルム等により端子を外部に取り出している。また集電体を兼ねた金属板で間に熱融着性樹脂を挟む薄型電池が特開平4-51455号公報、特開平4-106867号公報などに開示されている。一方、金属板を用いた電池では外装体が端子をかねており、電池内部において発電要素から外装体兼端子へ接続されている。正極端子、負極端子の間の絶縁はガラス性ハーメチックシール、あるいは絶縁性樹脂を外装体兼外部端子の間に挟むことにより保たれている。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属層と熱融着性樹脂層を有するラミネートフィルムからなる

外装体でパッケージされた電池においては、該外装体の外側が絶縁性樹脂フィルムで被覆されている場合においても外部端子の間で短絡している現象が見られることがある。これはラミネートフィルムを熱封止する際に、金属端子の微小な突起あるいは凹凸が、該熱融着性樹脂層を突き抜けて金属層に接触することにより、金属層を介して正極端子と負極端子が短絡することが原因である。このような短絡が起こると、電池を充電する時に電位が上がらない。また、熱融着性樹脂層を突き抜けてはいないまでも、薄くなっている場合もあり、そのような場合には充電状態で衝撃等により短絡して発熱するなどの問題が生じることもある。一方、金属層を有しない場合は、ガス遮蔽性、特に水蒸気に対する遮蔽効果が著しく低下する。このためリチウム電池などでは電池性能が大きく劣化する問題が生じる。従って、電池用外装体用積層フィルムにおいては金属層は必須である。本発明は、金属層を介した端子間の短絡を防止し、安全性、安定性の高い電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電池の軽量化、高容量化の手段として、金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムを外装体とする電池について鋭意検討を進め、上記したように、熱融着して封止する際に生じる金属層を介した端子の短絡の問題を明らかとし、その解決方法として、外装体の金属層と熱融着性樹脂層との間に機械的強度の高い樹脂層を設けることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、(1) 少なくとも金属層と熱融着性樹脂層を有する積層フィルムにおいて、引張り弾性率が 300 k g/mm^2 以上および／または圧縮弾性率が 50 k g/mm^2 以上の樹脂層を上記金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設けることを特徴とする電池外装体用積層フィルム、(2) 金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾性率が 400 k g/mm^2 以上および／または圧縮弾性率が 50 k g/mm^2 以上のポリエステル系樹脂層であることを特徴とする上記(1)の電池外装体用積層フィルム、(3) 金属層と熱融着性樹脂層の間に挟んで設ける樹脂層が、引張り弾性率が 300 k g/mm^2 以上および／または圧縮弾性率が 50 k g/mm^2 以上の芳香族ポリアミド系樹脂層であることを特徴とする上記1の電池外装体用積層フィルム、(4) 上記(1)、(2)又は(3)の電池用外装体用積層フィルムでパッケージされてなる電池、を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電池外装体用積層フィルムは、少なくとも金属層と熱融着性樹脂層とを有し、さらに両層の間に機械的強度の高い樹脂層を挟んで設けてなる積層体であって、好ましくは4層以上で、最外側に絶縁性樹脂層、最内側に熱融着性樹脂層を有し、間に金属層を有し、金属層と熱融着性樹脂層との間に機械的強度の高い樹脂層を有するものである。最内側の熱融着性樹脂層に用いられる熱融着性樹脂としては、ポリ

エチレン、ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリエチレン、アイオノマー樹脂、ポリプロピレンは電極端子密着シール性が高く、電池用外装体に好ましく用いられる。また、積層した層と層との密着性や電極端子との密着性向上のため熱融着性樹脂フィルムの表面を酸化処理、コーティングなどを施すことができる。融着時の強度と軽量化のバランスから、熱融着性樹脂層の厚さは $30\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらには $30\mu\text{m}$ 以上、 $70\mu\text{m}$ 以下が好ましい。本発明において用いられる金属層の金属としては、金属アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、Ni等が挙げられる。これらの中で、金属アルミニウムおよびアルミニウム合金が、軽量かつ加工性に優れるため好ましい。該金属層の厚さは、水蒸気遮蔽効果と軽量化のバランスから、 $7\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、 $25\mu\text{m}$ 以下である。該金属層は、シート形状で熱可塑性樹脂フィルムとラミネートする方法、または蒸着法などで形成される。本発明においては、金属層と熱融着性樹脂層の間に、機械的強度の高い、すなわち引張り弾性率が 300kg/mm^2 以上および/または圧縮弾性率が 50kg/mm^2 以上の樹脂層を挟んで設けることが必要である。金属層と熱融着性樹脂層の間にはさむ機械的強度の高い樹脂層形成に用いられる樹脂フィルムとしては、芳香族系ポリアミド樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ガラス繊維含有ナイロンフィルム、セロハン、二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。芳香族系ポリアミド樹脂フィルムとして、具体例をあげれば、カブトン(東レ(株)製商品名)、アラミカ(旭化成工業(株)製商品名)等が挙げられる。中でも、アラミカは、引張り弾性率 1000kg/mm^2 、圧縮弾性率 100kg/mm^2 以上で、機械的強度に非常に優れることから好ましく用いられる。ポリエステル系樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが引張り弾性率 400kg/mm^2 以上であり、好ましく用いられる。該樹脂フィルムは、金属端子の突起が突き抜けないために、引張り弾性率は 300kg/mm^2 以上および/または圧縮弾性率 50kg/mm^2 以上であることが必要であり、好ましくは引張り弾性率は 350kg/mm^2 以上および/または圧縮弾性率 70kg/mm^2 以上である。さらに好ましくは引張弾性率 400kg/mm^2 以上および/または圧縮弾性率 100kg/mm^2 以上である。また、該樹脂フィルムの厚さは、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である。本発明で用いられる樹脂フィルムは電気絶縁性であり、体積抵抗率は $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である。

ことが好ましい。本発明において、最外側に絶縁性樹脂層を設けることができ、前記したように好ましい態様である。該絶縁性樹脂層に用いられる絶縁性樹脂としては、セロハン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニリデン系ポリマー、芳香族ポリアミド、ポリカーボネート、さらには、塩化ビニリデンコートされたナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、およびフェノール樹脂、フッ素樹脂等が挙げられるが、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニリデン系ポリマー、芳香族ポリアミド、塩化ビニリデンコートされたナイロン、ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度が強いことから好ましく用いられる。該絶縁性樹脂層の厚さは機械的強度と軽量化のバランスから、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。本発明の電池外装体用積層フィルムを製造する方法として、ウェットラミネーション、押し出しコーティング、共押し出しラミネーション、ドライラミネーション、ホットメルトラミネーション、ヒートラミネーション等が挙げられるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。例えば、シート同士を加熱ラミネート融着させる方法、ポリエチレン、ポリプロピレン等の低融点のフィルムを間に挟む方法などが挙げられる。また、湿気硬化型ウレタン化ポリエーテル、湿気硬化型ウレタン化ポリエステル、ウレタン化ポリエーテル、ウレタン化ポリエステル、ポリエステルポリオール、ポリイソシアネート等の接着剤を用いることもできる。この他、ホットメルト接着剤を間に入れる方法、基材上にポリマー溶融体をキャストまたは押し出し成膜する方法、ポリマー溶液や液体状態のポリマー前駆体をキャストする方法が可能である。この積層フィルム構造および製造方法はパッケージに必要な透水バリア性、封止方法、電極端子の密着性を考慮して決定することができる。本発明の電池外装体用積層フィルムの積層構造の具体例として、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/芳香族ポリアミド/ポリプロピレン、延伸ナイロン/アルミニウム/芳香族ポリアミド/ポリエチレン、芳香族ポリアミド/アルミニウム/芳香族ポリアミド/アイオノマー樹脂、ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン、ポリエチレン/アルミニウム/ガラス繊維含有ナイロン/ポリプロピレンなどを挙げることができる。また、アルミニウム層//熱可塑性樹脂層のユニット積層体をさらに積層した構造体を用いることもできる。さらに、上記積層フィルムのアルミニウム層の一部を除去した積層フィルムも、本発明の電池外装体用積層フィルムとして利用可能であり、このアルミニウム層を含まない部分で電極端子部を封止する。本発明の電池外装体用積層フィルムからなる電池外

装体でパッケージし、電池を製造ことが出来る。該電池外装体のシール方法として、ヒートシール、インパルスシール、スピンドルなどの摩擦熱による方法、レーザー、赤外線、ホットジェットなどの外部加熱、高周波シール、超音波シールなどの内部加熱法、ポリビニアルコール系、オレフィン系、ゴム系、ポリアミド系などのホットメルト接着剤を用いることができる。いずれのシール方法を用いるかは、外装体を構成するポリマー積層体材料の種類や構造を勘案して決定すれば良い。また、接着剤、粘着剤などによりポリマー積層体材料間を接合させてパッケージすることもできる。本発明の電池外装体用積層フィルムにおける透水量は $1\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下である。この透水量は非水電池としては低いことが好ましく、好ましくは $0.2\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下である。透水量 $1\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ を超える電池外装体材料を用いた電池は電池外装体内部の電池構造要素が吸水により劣化し、電池容量低下をともなうため好ましくない。また、この吸水によって内部の電解質材料が分解しガス発生を伴うことがあり好ましくない。この透水量は、パッケージ内部に無水塩化カルシウムなどの吸水材料を封入し、所定の雰囲気で保持した後重量増加を計測して求めることができる本発明をリチウム電池に用いる場合、正極集電体としてはアルミニウムが用いられ、負極集電体としては銅、ニッケルが用いられる。端子にはSUS、ニッケル、アルミニウム、銅が用いられる。また、正極材に用いられる活物質として、LiCO₂等のアルカリ金属遷移金属複合酸化物、MnO₂などの他の金属の酸化物や水酸化物との複合酸化物、V₂O₅等のバナジウム酸化物、Cr₂O₃等のクロム酸化物、TiS₂、MoS₂、FeS₂等の遷移金属ジカルコゲナイト、NbSe₃等の遷移金属トリカルコゲナイト、ショブル相(A_xM_{6-x}Y₈, A=Li, Cu, Y=S, Se)等が用いられる。負極材に用いる活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、ニードルコークス、グラファイト等のリチウムを吸蔵することが可能な炭素材料、Si, Sn_{1-x}O₄などの複合酸化物、リチウムをドープし、かつ脱ドープしうる導電性ポリマー等が用いられる。電極間のイオン移動媒体としてカーボネット系リチウム塩溶液、ゲル系電解質、固体電解質を用いることができる。このうち、ゲル系電解質の高分子材料として、ポリ弗化ビニリデン系重合体、ポリアクリロニトリル系重合体等が用いられ、有機溶媒としてエチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、アーブチラクトン、1、2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が用いられ、溶質として、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄等が用いられる。以上のように本発明の電池は軽量性、電池性能安定性、安全性に優れ、生産上の故障率を低くできることなど工業上好ましい。

【発明の実施の形態】以下、本発明の電池について実施

例に基づいて説明する。

【実施例1】6cm×50cmのLiCO₂からなる正極と7cm×52cmのポリ弗化ビニリデン（アトケム社製 Kynar 2850 商品名）を1.5MのLiBF₄/エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、アーブチラクトンの1:1:2混合溶液で膨潤させたゲル電解質、6cm×50cmのカーボンからなる負極を積層し、正極、負極それぞれからSUS製フィルムで端子をとり5つ折りとした。該積層体を7cm×13cm×0.5cmのポリエチレンテレフタレート/アルミニウム/芳香族ポリアミド/ポリエチレン（PET/A1/PPTA/PET）（旭化成ポリフレックス（株）製）の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みはそれぞれ、12μm、9μm、25μm、6μmである。芳香族ポリアミドフィルムはアラミカ（旭化成（株）製 商品名）25μmを用いた。定速伸長型伸度測定器（島津製作所製 DSS-500）を用いて引張り弾性率を測定したところ、1500kg/mm²であった。また、圧縮弾性率は200kg/mm²であった。PET/A1、A1/PPTAはドライラミネーションにより接着した。PET/A1/PPTA/PET積層フィルムの袋の口を120°C、6秒間加熱することにより封口した。同様にして電池を5個作成した。電池充放電特性測定装置（北斗電工（株）製 HJ-101SM6）を用いて充放電を行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の放電は容量は900mAhであり、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【実施例2】実施例1で用いたポリ弗化ビニリデンからなるゲル系電解質の代わりに、架橋したポリアクリロニトリルに1.5MのLiBF₄/エチレンカーボネット、プロピレンカーボネット、アーブチラクトンの1:1:2混合溶液を膨潤させたゲル電解質を用いて、実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。該積層体を7cm×13cm×0.5cmの延伸ナイロン/アルミニウム/アラミド/ポリプロピレン（ON/A1/PPTA/CPP）（旭化成ポリフレックス（株）製）の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みはそれぞれ、15μm、9μm、25μm、40μmである。PPTAは実施例1と同様のフィルムを用いた。ON/A1/PPTA/CPP積層フィルムの袋の口を、140°C、6秒加熱することにより封口した。同様にして電池を5個作成した。実施例1と同様にして充放電を行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の放電は容量は900mAhであり、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【実施例3】実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。該積層体を7cm×13cm×0.5cmのポリエチレンテレフタレート/ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート/ポリプロピレン（PET/PE/A1/PET/PP）（旭化成ポリフ

レックス(株)製の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みはそれぞれ、 $12\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ である。定速伸長型伸度測定器(島津製作所製 DSS-500)を用いてPETフィルムの引張り弹性率を測定したところ、 400k g/mm^2 であった。PET/AI/PET/PP積層フィルムの袋の口を、 140°C 、6秒加熱することにより封口した。同様にして電池を5個作成した。実施例1と同様にして充放電を行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の放電は容量は 900mA h であり、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【実施例4】実施例1と同様にして5つ折りとした積層体をえた。該積層体を $7\text{cm} \times 13\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ のポリエチレンテレフタレート／アルミニウム／ガラス繊維含有ナイロン／ポリプロピレン(PET/AI/Ny/PP)(旭化成ポリフレックス(株)製)の積層フィルムからなる袋に入れた。各層の厚みはそれぞれ、 $12\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ である。ガラス繊維含有ナイロンは33%ガラス繊維含有レオナ(旭化成工業製商品名)よりキャストしたフィルムを用いた。定速伸長型伸度測定器(島津製作所製 DSS-500)を用いて引張り弹性率を測定したところ、 600k g/mm^2 であった。PET/AI/Ny/CPP積層フィルムの袋の口を、 140°C 、6秒加熱することにより封

口した。同様にして電池を5個作成した。実施例1と同様にして充放電を行ったところ、5個とも短絡はおきず、得られた電池の放電は容量は 900mA h であり、短絡による放電容量の低下はみられなかった。

【比較例1】ポリエチレンテレフタレート／アルミニウム／ポリエチレン(PET/AI/PE)積層フィルムを用いて、実施例1と同様にして電池を5個作成した。5個のうち4個は端子間の電位がゼロであり、充電を行ったが電位は上がらなかった。ポリエチレンフィルムの引張り弹性率は 90k g/mm^2 であり、圧縮弹性率は 20k g/mm^2 であった。

【比較例2】ポリエチレンテレフタレート／アルミニウム／二軸延伸ポリプロピレン／無延伸ポリプロピレン(PET/AI/BOPP/CPP)積層フィルムを用いて、実施例1と同様にして電池を5個作成した。該積層フィルムの各層の厚みはそれぞれ、 $12\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ である。5個のうち3個は端子間の電位がゼロであり、充電を行ったが電位は上がらなかった。二軸延伸ポリプロピレンフィルムの引張り弹性率は 250k g/mm^2 であり、圧縮弹性率は 48k g/mm^2 であった。

【発明の効果】金属層を介した端子間の短絡を防止し、安全性、安定性の高い電池を提供することが可能になった。